

R1', R2'=H or optionally substituted 1-8C alkyl;
R41, R51, R61, R71, R81, R91=the same as in R4 below;
R11, R12=H or optionally substituted 1-8C alkyl;
X11, X12=the same as in X1;
Y1=the same as in Y.

0/088352

IC10 Rec'd PCT/PTO 15 MAR 2002

USE - The inks are suitable for ink jet recording and writing instruments.

ADVANTAGE - The magenta inks have long storage stability and can give quality clear magenta printing on ink jet printing paper and even on plain paper with the recorded images having high density and excellent light and water resistance and hue.

pp; 17 DwgNo 0/0

Derwent Class: E21; G02

International Patent Class (Main): C09B-062/09

International Patent Class (Additional): C09D-011/00

?s pn=(jp 10176129 or jp 98176129) or an=98jp-176129

1 PN=JP 10176129

0 PN=JP 98176129

0 AN=98JP-176129

S6 1 PN=(JP 10176129 OR JP 98176129) OR AN=98JP-176129

?t 6/7

6/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012005587 **Image available**

WPI Acc No: 1998-422497/ 199836

Water-based ink composition for ink jet printer - contains disazo compound, and has magenta hue suitable for obtaining a wide variety of mixed colours together with yellow and cyan inks, sharpness, high colour value, etc.

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10176129	A	19980630	JP 96353814	A	19961218	199836 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96353814 A 19961218

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10176129	A	5	C09D-011/00	

Abstract (Basic): JP 10176129 A

A water-based ink compsn. contains a disazo cpd. of formula (I). In (I), A = formula (i); R1 = H or carboxyl; one of R2, R3 = H and the other sulphone; X = Cl or OH; Y = 2,5-dicarboxy-1,4-phenylene, 5-carboxyl-1,3-phenylene or 2-carboxy-1,4-phenylene; when R1 = carboxyl, Y = 1,4-phenylene, 1,3-phenylene or 2-carboxy-1,4-phenylene.

Also claimed are coloured matter coloured by the water-based ink compsn. esp. with a printer, and a colouring method using the compsn. esp. to the material to be coloured with an ink image-accepting layer.

USE - The water-based ink compsns. are useful for colour recording, esp. ink jet printers and writing instruments.

ADVANTAGE - The water-based ink compsns. have almost ideal magenta hues suitable for obtaining a wide variety of mixed colours together with yellow and cyan inks, sharpness, high colour value, high safety and excellent storage stability and can give recorded matter with excellent light and water resistance and colour fastness.

Dwg.0/0

Derwent Class: A97; E21; G02; P75

International Patent Class (Main): C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; C09B-033/10;

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176129

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

C 0 9 B 33/10

C 0 9 B 33/10

62/09

B

62/09

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-353814

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(22) 出願日

平成8年(1996)12月18日

(72) 発明者 吉岡 純子

埼玉県与野市上落合1090

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県大宮市南中野61-7

(54) 【発明の名称】 水性インク組成物、着色体及びその着色方法

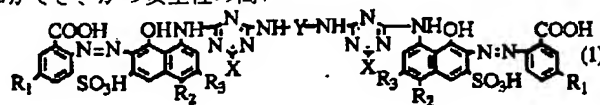
(57) 【要約】

マゼンタ色の水性インク組成物の開発。

【課題】優れた耐光性、耐水性、保存安定性を有し、他のイエロー、シアンインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を出し得る事ができ、かつ安全性の高い

【解決手段】遊離酸の形で、式(1)

【化1】

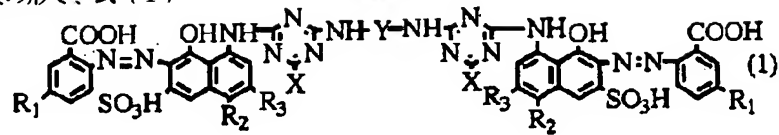


(式中、R₁ は水素原子またはカルボキシ基、R₂、R₃ のどちらか一方は水素原子、他方はスルホン基を表す。Xは塩素原子または水酸基を表す。そしてR₁ が水素原子の時、Yは2, 5-ジカルボキシ-1, 4-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン又は2-

カルボキシ-1, 4-フェニレン基であり、R₁ がカルボキシ基の時、Yは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン又は2-カルボキシ-1, 4-フェニレン基を表す。)で示されるジスアゾ化合物を含む事を特徴とする水性インク組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で、式(1)



(式中、R₁ は水素原子またはカルボキシル基を、R₂、R₃ はどちらか一方が水素原子を、他方はスルホン基を表す。Xは塩素原子または水酸基を表す。そしてR₁ が水素原子の時、Yは2, 5-ジカルボキシ-1, 4-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン又は2-カルボキシ-1, 4-フェニレン基を表し、R₁ がカルボキシル基の時、Yは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン又は2-カルボキシ-1, 4-フェニレン基を表す。)で示されるジスアゾ化合物を含む事を特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】請求項1の水性インク組成物で着色された着色体。

【請求項3】着色がプリンタによりなされた請求項2の着色体。

【請求項4】被着色体を印刷機で着色する方法において、インクとして請求項1の水性インク組成物を使用することを特徴とする着色方法。

【請求項5】被着色体がインク受像層を有する請求項4の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク組成物及び着色体に関する。

【0002】

【従来の技術】各種カラー記録法の中で、その代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着させ記録を行うものである。これは、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為音の発生がなく静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。この中で、コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録※

※するには、一般にはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像でできるだけ忠実に再現するには、使用する色素の色相及びその鮮明性が最重要要求項目である。

又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。これらの要求を満たすために種々の方法が提案されている(例えば特公平7-49543、特公平6-4794、特開平6-228447、特公平5-79109)。

【0003】

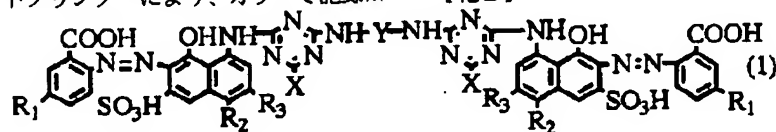
【発明が解決しようとする課題】コンピュータのカラーディスプレイのハードコピーをオリジナルに可能な限り忠実に表示するため、インクジェットカラープリンタ用のインクに使用する色素は鮮明である必要がある。これらのうちマゼンタは、幅広い配合色を得るのに適する色相でかつ鮮明であるものは耐光及び耐水レベルが低く、他方耐光または耐水レベルが高いものは色相的に幅広い配合色をだすのに不十分であったり鮮明性に欠けたりするという問題がある。又、カラーバリューの低い色素を使用すると、インク中の染料濃度を上げなければならず、その分インクの安定性は低下する。更に、インクに使用する色素の安全性が高いことも重要である。本発明は、インクジェットプリントをはじめとするカラーの記録に用いる、幅広い配合色を得るのに適する色相と鮮明性を有し、且つそれによる記録物の耐光及び堅牢度が強く、カラーバリューが高く、更に安全性の高いマゼンタ色の水性インク組成物を提供する事を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 遊離酸の形で、式(1)

【化2】



(式中、R₁ は水素原子又はカルボキシル基を、R₂、R₃ は、どちらか一方が水素原子を、他方はスルホン基を表す。Xは塩素原子または水酸基を表す。そしてR₁

★が水素原子の時Yは2, 5-ジカルボキシ-1, 4-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン又は2-カルボキシ-1, 4-フェニレン基を表し、R₁ がカ

ルボキシル基の時、Yは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン又は2-カルボキシ-1, 4-フェニレン基を表す。)で示されるジスアゾ化合物を含む事を特徴とする水性インク組成物

(2) (1)の水性インク組成物で着色された着色体

(3) 着色がプリンタによりなされた(2)の着色体

(4) 被着色体を印刷機で着色する方法において、インクとして(1)の水性インク組成物を使用することを特徴とする着色方法

(5) 被着色体がインク受像層を有する(4)の着色方法

に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

【0006】本発明において、前記式(1)で示される化合物は塩となっても良い。その塩は、スルホン基又はカルボキシル基における塩であり、例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウムを包含するアンモニウ*

化合物

表 1

No.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y
1	H	H	SO ₃ H	C 1	1, 4-フェニレン残基
2	H	H	SO ₃ H	C 1	5-カルボキシ-1, 3-フェニレン残基
3	H	H	SO ₃ H	OH	5-カルボキシ-1, 3-フェニレン残基
4	H	H	SO ₃ H	C 1	2-カルボキシ-1, 4-フェニレン残基
5	H	H	SO ₃ H	OH	2-カルボキシ-1, 4-フェニレン残基
6	H	H	SO ₃ H	C 1	2, 5-ジカルボキシ-1, 4-フェニレン残基
7	H	SO ₃ H	H	C 1	5-カルボキシ-1, 3-フェニレン残基
8	H	SO ₃ H	H	C 1	2-カルボキシ-1, 4-フェニレン残基
9	COOH	H	SO ₃ H	C 1	1, 4-フェニレン残基
10	COOH	H	SO ₃ H	C 1	2-カルボキシ-1, 4-フェニレン残基
11	COOH	H	SO ₃ H	OH	1, 3-フェニレン残基

【0009】本発明の水性インク組成物は、前記式一般式(1)の化合物(以下「本発明用色素」という)を水もしくは有機溶媒水溶液に溶解したものである。この水性インク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、本発明用色素としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば1%以下程度である。無機物の少ない本発明用色素を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法で脱塩処理すればよい。

※50

*ム塩等があげられる。置換アンモニウムを包含するアンモニウム塩としては、モノー、ジー、トリー又は4級ーの置換もしくは未置換のアルキルアンモニウムあるいは、モノー、ジー、トリー又は4級ーの置換もしくは未置換のアルカノールアンモニウムが上げられる。例えばモノメチルアミン、モノエチルアミン、ジブチルアミン、モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン及びテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド等との塩があげられる。また、化合物中、一部のスルホン基またはカルボキシル基が遊離酸または塩になっていてもよい。

【0007】次に本発明で使用する前記式(1)で示される化合物の代表的な具体例を示す。

【0008】

【表1】

※【0010】本発明の水性インク組成物中に、本発明用色素は好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~8重量%程度含有する。本発明の水性インク組成物には、さらに水溶性有機溶剤を好ましくは0~30重量%、インク調製剤を好ましくは0~5重量%含有していても良い。

【0011】本発明の水性インク組成物は、無機物の含有量が少ない本発明用の色素を、必要に応じインク調製剤とともに水又は有機溶媒水溶液に溶解することにより得ることができる。この組成物のpHは好ましくはpH

8~11程度がよい。

【0012】水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC₁~C₄アルカノール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、C₂~C₆アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、例えばエチレングリコール、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコール、1, 2-又は1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC₂~C₆アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル等の多価アルコールのC₁~C₄アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの有機溶媒は2種以上併用しても良い。

【0013】水と混和可能で有利な有機溶媒としては、N-メチルピロリジン-2-オン、C₂~C₆アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0014】インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防腐防黴剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2ピリジンチオール*

組成

表1中の化合物No. 2の色素

(脱塩処理されたものを使用)

水

エチレングリコール

グリセリン

尿素

*-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのPHを8~11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、例えばアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライドなどがあげられる。

【0015】本発明の着色体は前記の本発明の水性インク組成物で着色されたもので、インクジェットプリンターにより着色されたものが好ましい。着色されるべきものとしては、特に制限無く、例えば紙、フィルム、繊維や布（セルロース製、ナイロン製等）、皮革等、好ましくはこれらの基材にインク受像層を設けたものがあげられる。着色体の用途としては、例えばポスター、看板等の宣伝媒体があげられる。

30 【0016】本発明の水性インク組成物は、鮮明で、理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。これはインクジェット記録用、筆記具用等記録用インク組成物として有用である。

【0017】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中部及び%とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

【0018】実施例1

(A) インクの調製

下記組成の液体を調製し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過する事によりインクジェット用水性インク組成物を得た。

2.0部

78.5部

5.0部

5.0部

4.5部

1. 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン 5. 0部

【0019】(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンター(商品名 ENCAD社NO VAJET III)を用いて、普通紙(キャノンプリンターペーパーA4(TLB5A4S))、専用紙A(Color BJ Paper LC101(キャノン製))及び専用紙B(カラーイメージジェット用コート紙STX73A4(シャープ製))の3種の紙にインクジェット記録を行った。

(C) 記録画像の耐光堅牢度試験

カーボンアークフェードメーター(スガ試験機社製)を用い、記録紙を20時間照射した。

(D) 記録画像の耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、光学濃度の低下率を測定した。

(E) 保存安定性試験

インクをポリビンに入れ、60℃に設定した恒温機に72時間貯蔵したのち、室温まで放冷し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過し、フィルター上の残存物を目視した。

【0020】比較例1、2、3

インクジェットプリントのマゼンタとして用いられてい*

* るか提案されている三つの型の染料を採り上げ、印字濃度が実施例1のものと同じになるようなインク組成にし、比較例として試験した。

(1) 比較例1

C. I. Acid Red 52(ローダミン型染料)を用いて、インク組成が染料1%、水79.5%にする以外は実施例1の(A)(B)と同様にしてインクを作成しプリントした。

(2) 比較例2

C. I. Direct Red 227(アゾ系染料)を用いて実施例1の(A)(B)と同様にしてインクを作成しプリントした。

(3) 比較例3

C. I. Acid Red 82(アントラピリドン系染料)を用いて、インク組成が染料3%、水77.5%にする以外は実施例1の(A)(B)と同様にして

(1)に準じた。記録画像の耐光堅牢度、記録画像の耐水性、インクの保存安定性の評価結果を表2に示す。

20 【0021】

【表2】

表 2

	インク中の 色素濃度 (%)	フィルター 上の残存物 (%)	鮮明度 (C*)	耐光堅牢度及び耐水性					
				普通紙		専用紙A		専用紙B	
				耐光	耐水	耐光	耐水	耐光	耐水
実施例1	2	なし	66.5	◎	△	△	◎	○	○
比較例1	1	なし	83.4	△	××	××	×	××	○
比較例2	2	なし	54.0	△	××	××	◎	××	◎
比較例3	3	あり	64.8	◎	××	◎	◎	◎	◎

※ 鮮明度C* = $((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$

※ 耐光性 ◎: 濃度低下率20%未満、

○: 濃度低下率20%以上40%未満、

△: 濃度低下率40%以上60%未満、

×: 濃度低下率60%以上80%未満、

××: 濃度低下率80%以上

※ 耐水性 ◎: 濃度低下率20%未満、

○: 濃度低下率20%以上40%未満、

△: 濃度低下率40%以上60%未満、

×: 濃度低下率60%以上80%未満、

××: 濃度低下率80%以上

【0022】表2より、本発明の実施例1のインク組成物は、比較例1のものに比べ耐光性、普通紙に於ける耐水性に優れ、比較例2のものに比べ鮮明性、耐光性、普通紙に於ける耐水性に優れ、比較例3のものに比べ保存安定性及び普通紙に於ける耐水性に優れ、全体としてみると、保存安定性、カラーバリュー、鮮明度、耐光堅牢度及び耐水性において、重大欠点がなく総合的に優れている事がわかる。

※【0023】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、カラーバリューが高く、理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアン、インクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を出し得る事ができる。また優れた耐光性、耐水性と保存安定性を有し、これはインクジェット記録用、筆記具用等記録用インク組成物として価値が高いものである。